

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **07126354 A**

(43)Date of publication of application: **16.05.95**

(51)Int. Cl. **C08G 61/02**
B41M 5/124
C12P 7/22

(21)Application number: **05294629**

(22)Date of filing: **29.10.93**

(71)Applicant: **SUMITOMO METAL MINING CO LTD**

(72)Inventor: **KANEKO ISAO**
KOBAYASHI SHIRO
UYAMA HIROSHI
KURIOKA HIDEJI

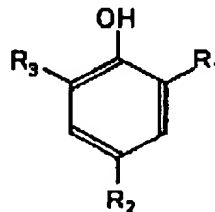
**(54)HIGH-MOLECULAR-WEIGHT PHENOL RESIN AND
SYNTHESIZING METHOD OF THE SAME USING
ENZYME CATALYST**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject resin excellent in heat resistance, etc., at a high efficiency by subjecting a specific phenol monomer to oxidative coupling in a solvent in the presence of an enzyme catalyst while adding a peroxide in portions to the reaction system.

CONSTITUTION: This heat-resistant high-mol.-wt. phenol resin with a mol.wt. of 15,000-1,000,000 is obtd. by subjecting at least one phenol monomer of the formula (wherein R_1 , R_2 , and R_3 are each H, a hydrocarbon group, amino, hydroxyl, nitro, carboxyl, halogen, etc.) (e.g. cresol) to oxidative coupling in a solvent in the presence of an enzyme catalyst (e.g. peroxidase obtd. from horseradish) while adding a peroxide in portions to the reactional system. Pref. the peroxide is added in such a manner that the amt. of each portion of the peroxide added is 5-30mol% of the total amt. of the monomer, the time from one portion to the next portion is 10-60min, and the total amt. of the peroxide added is 5-300mol% of the total amt. of the monomer.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-126354

(43) 公開日 平成7年(1995)5月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/02	N L F			
B 4 1 M 5/124				
C 1 2 P 7/22		8114-4B		
		6956-2H	B 4 1 M 5/ 12	

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-294629

(22) 出願日 平成5年(1993)10月29日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 金子 勲

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属

鉱山株式会社中央研究所内

(72) 発明者 小林 四郎

宮城県仙台市太白区八木山南1丁目8番21号

(72) 発明者 宇山 浩

宮城県仙台市太白区郡山6丁目5番7-205号

(74) 代理人 弁理士 菅 直人 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子量フェノール樹脂およびその酵素触媒による合成方法

(57) 【要約】

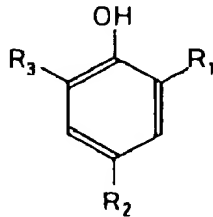
【目的】 耐熱性に優れた高分子量フェノール樹脂 (分子量 15,000 ~ 1,000,000) およびその効率のよい合成方法を提供する。

【構成】 フェノール類モノマーの1種単独、または2種以上からなるホモポリマーまたはコポリマーからなる高分子量フェノール樹脂。その合成法は、溶媒中で酵素触媒と過酸化物をを用いるフェノール類の酸化カップリング反応によってフェノール樹脂を合成する方法において、過酸化物を分割して添加して反応を進行させる。過酸化物の添加量は、1回にフェノール類モノマーの全量に対し5~30モル%、添加の間隔が10~60分、過酸化物の添加量の合計がモノマー全量に対して50~300モル%の範囲である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式で表されるフェノール類モノマーの1種単独、または2種以上からなるホモポリマーまたはコポリマーであって、分子量が15,000～1,000,000である耐熱性高分子量フェノール樹脂。

【化1】



ただし、式中R₁～R₃はそれぞれ水素、置換または無置換の炭化水素基、アミノ基、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、ハロゲンの中から選ばれる置換基を示す。

【請求項2】 溶媒中で酵素触媒と過酸化剤を用いるフェノール類モノマーの酸化カップリング反応によってフェノール樹脂を合成する方法において、過酸化剤を分割して添加することにより反応を進行させることを特徴とする高分子量フェノール樹脂の合成方法。

【請求項3】 分割して添加する過酸化剤の1回の添加量がフェノール類モノマーの全量に対して5～30モル%、添加の間隔が10～60分であって、該過酸化剤の添加量の合計が、該フェノール類モノマーの全量に対して50～300モル%の範囲である請求項2記載の合成方法。

【請求項4】 フェノール類モノマーの濃度が、溶媒100ml当たり5.0～500ミリモルである請求項3記載の合成方法。

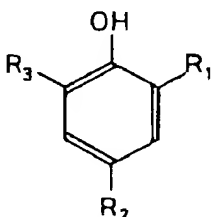
【請求項5】 酵素触媒がペルオキシダーゼまたはオキシダーゼであり、かつ該酵素触媒が、溶媒100ml当たり5mg以上である請求項4記載の合成方法。

【請求項6】 溶媒のpHが4～10の間である請求項5記載の合成方法。

【請求項7】 酵素触媒が西洋わさび製ペルオキシダーゼ、過酸化剤が過酸化水素である請求項6記載の合成方法。

【請求項8】 フェノール類モノマーが下記一般式で表されるフェノール類の1種単独、または2種以上の混合物である請求項6または7記載の合成方法。

【化2】



ただし、式中R₁～R₃はそれぞれ水素、置換または無置換の炭化水素基、アミノ基、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、ハロゲンの中から選ばれる置換基を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、分子量15,000～1,000,000の高分子量フェノール樹脂およびそのフェノール樹脂を得るための改良された合成方法に関する。さらに詳しくは、水/有機溶媒系中で、酵素触媒と過酸化剤を用いて酸化カップリング反応を進行させる上記高分子量フェノール樹脂の新規な合成方法に関する。

【0002】

10 【従来の技術】 フェノール樹脂は電気的特性、機械的特性と価格の面でバランスのとれた材料で、電子電気機器、通信機器、自動車部品材料等の広い分野において実用され、年々その生産量は増加傾向を示している。

【0003】 しかしながら、従来のフェノール樹脂は長期間使用すると、熱または光酸化によって劣化が起こるという欠点があった。そこでこの問題を解決するために、従来から特殊な合成触媒により生成するフェノール樹脂の構造を変化させたり、使用するフェノールモノマーに置換基を導入したりして、フェノール樹脂の耐熱性、耐酸化性を向上させてきた。そのためフェノール樹脂の合成に使用可能なモノマーは限定されざるを得なくなった。

【0004】 これを解決するため、新しく酸化還元酵素を触媒とするフェノール樹脂の合成方法が開発された（特公昭63-502079号公報）。この酵素触媒によるフェノール樹脂の合成法は、触媒が繰り返し使用できること、特別な条件を必要としないこと、さらには環境に有害な金属化合物を一切用いないこと等優れた点が多い。

30 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、フェノール樹脂を電子機器部品として使用するためには、前記耐熱性、耐酸化性のほかに、耐候性、機械的特性等をすべて満足させなくてはならない。本発明者らが前記酵素触媒によるフェノール樹脂合成法を追試したところ、得られた樹脂の分子量はほぼ10,000程度（最高で15,000程度）であり、その樹脂の熱分析をしてみると、分解温度が200℃以下であって、耐熱性にも劣っていることが判明した。

40 【0006】 従ってこのフェノール樹脂を汎用樹脂として使用するには、さらに別途処理して耐熱性をもう一段向上させることが必要となるが、従来の酵素触媒を用いて1段の反応による汎用フェノール樹脂の合成手段はまだ見出されていない。

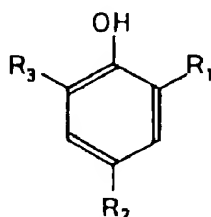
【0007】 本発明者らは上記耐熱性を向上させるためには、高分子量のフェノール樹脂を合成することが重要と考え、鋭意研究した結果、従来の酵素触媒を用いる方法を改良することにより、目的の高分子量フェノール樹脂の合成に成功した。本発明の合成方法は、フェノールモノマーの構造に関わり無く高分子量のフェノール樹脂

を合成することができる。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、下記一般式で表されるフェノール類モノマーの1種単独、または2種以上からなるホモポリマーまたはコポリマーであって、分子量が15,000~1,000,000である耐熱性高分子量フェノール樹脂である。

【化3】



ただし、式中R₁~R₃はそれぞれ水素、置換または無置換の炭化水素基、アミノ基、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、ハロゲンの中から選ばれる置換基を示す。従来のフェノール樹脂は、分子量が15,000未満であって、汎用としてはいずれも耐熱性が十分でなかった。本発明の高分子量フェノール樹脂は耐熱性が向上して一段と汎用に応えるものである。

【0009】この高分子量フェノール樹脂の合成方法は、溶媒中で酵素触媒と過酸化物をを用いるフェノール類の酸化カップリング反応によってフェノール樹脂を合成する方法において、過酸化物を分割して添加することにより反応を進行させることを特徴とする。

【0010】本発明の合成方法において重要な点は、分割して添加する過酸化物の1回の添加量を、フェノール類モノマーの全量に対して5~30モル%とし、添加の間隔を10~60分として反応を進行させることである。また過酸化物の添加量の合計は、上記フェノール類モノマーの全量に対して50~300モル%とすることである。

【0011】酸化還元酵素と過酸化物とによるフェノール類の酸化カップリング反応の詳細な研究によると、酵素と酸化剤との活性複合体は徐々に形成され、かつこの活性複合体は過剰な酸化剤が存在すると不活性化する。これに対して活性複合体とフェノール類との反応は極めて速いことが知られている。

【0012】したがって1回に添加する過酸化物の量がフェノール類モノマーの全量に対して30モル%以上であったり、また過酸化物の添加の間隔が10分未満であったり、さらに過酸化物の合計量がフェノール類モノマーの全量に対して300モル%以上添加されたりした場合には、酵素が不活性化するため高分子量のポリマーを得ることができない。

【0013】一方1回当たりの過酸化物添加量がフェノール類モノマーに対して5モル%未満であったり、添加の間隔が60分を越える場合、あるいは過酸化物の合計量がフェノール類全量の50モル%に達しないときは、

反応種であるラジカル濃度が低くなる結果、得られるポリマーの分子量が低く、収率も低下するためいずれも好ましくない。

【0014】上記合成方法における溶媒は有機溶媒、水溶液および両者の混合溶媒のいずれも使用することができる。特に有機溶媒は、生成するポリマーの溶解性が高いため、得られるポリマーの分子量が高くなる傾向を有し、一方水溶液は、酵素や酸化剤の溶解力が大きく、触媒活性が高いため収率が高くなる傾向がある。従って両者の利点を合わせ持つ水溶液/有機溶媒混合系が最も好ましい。

【0015】有機溶媒としては、例えばジオキサン、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド等、水と均一に混合することのできるものの他に、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶媒等がある。また水溶液としては、例えばリン酸塩、ホウ酸塩、酢酸塩等を含む緩衝溶液は好ましく、特にpHが4~10の範囲に調整されたものが好適である。そして上記の有機溶媒と緩衝溶液との任意の割合からなる混合溶媒が最も好適である。

【0016】反応の均一性を求めるには、さらに水と均一化する極性の高い有機溶媒、例えばジオキサン、アルコール等に50%以下の緩衝溶液を混合するのが一般的である。緩衝溶液のpHを4~10の範囲にしたのは、pHが4より低くなると触媒の酵素が失活し、pHが10を越えるとフェノール類モノマーの酸化電位が低下して副反応が進行し易くなり、その結果、生成するフェノール樹脂の分子量が延びず、収率も低くなるからである。

【0017】本発明は、上記溶媒中において、酸化還元酵素を触媒とし、これと酸化剤である過酸化物とを組み合わせさせてフェノール類モノマーをカップリング反応させるフェノール樹脂の合成方法を改良したものである。

【0018】触媒に用いる酸化還元酵素は、フェノール類モノマーの酸化カップリング反応を起こすのに十分な酸化能を有するペルオキシダーゼおよびオキシダーゼが使用される。他の酸化酵素では酸化能が低く、カップリング反応が進まないか、たとえ進んでも高分子量体は得られない。酸化剤として過酸化物を使用するペルオキシダーゼとしては、西洋わさび製ペルオキシダーゼ、ラクトペルオキシダーゼ、カタラーゼ等がある。特に西洋わさび製ペルオキシダーゼは、安価で入手もし易く工業的に有用である。また、チロシナーゼ、ラッカー等のオキシダーゼ酵素も触媒として使用することができる。チロシナーゼやラッカーゼも市販されている。

【0019】また、過酸化物としては、例えば過酸化水素、あるいはラジカル重合触媒として一般的に使用されるベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシド等、安価で多種多様な特徴を持つ有機過酸化物が市販さ

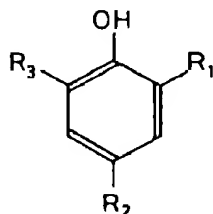
れている。無機過酸化物では、特に過酸化水素が取扱い容易で、酵素との反応性に富み実用上好適である。この他の無機過酸化物は、酵素触媒を失活させない範囲で使用可能である。

【0020】反応に用いる酸化還元酵素の濃度は溶媒100ml当たり5mg以上が好ましい。酵素量が5mg未満では生成物の分子量や収率が低く好ましくない。特に100mg前後添加することによって得られるフェノール樹脂は、分子量、収率、コストの面で有利である。

【0021】以上の割合で酵素触媒の濃度を設定した場合、フェノールモノマーの量は、溶媒100mlに対して5～500ミリモルが望ましい。モノマーの量が5ミリモル未満では反応速度が遅く、高分子量体が生成しない。また500ミリモルを越えると溶媒に溶け難くなり、よって酵素の反応速度が低下し、分子量、収率共に低下する傾向が見られる。また、未反応のまま原料回収される割合が増加し、コスト面で不利である。

【0022】用いられるフェノール類モノマーとしては、フェノールおよびオルト位、パラ位が置換されたフェノール誘導体が好ましく、下記的一般式

【化4】



で表されるフェノール類である。式中 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ水素、置換または無置換の炭化水素基、アミノ基、水酸基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、ハロゲンの中から選ばれる置換基を意味する。上記の一般式で表されるフェノール類は、1種単独でもよく、また2種以上の混合物であってもよい。

【0023】上記のフェノール類モノマーの具体例としては、例えばクレゾール、エチルフェノール、アミノフェノール、カテコール、ヒドロキノン、フェニルフェノール、ジメチルフェノール、ジェチルフェノール、トリメチルフェノール等が挙げられる。また、これらのフェノール類の2種以上の混合物であってもよい。

【0024】上記フェノールモノマーを、pH調整した溶剤に溶解し、所定の酵素触媒を加え、過酸化物を所定の時間間隔で分割添加することにより、分子量15,000～1,000,000の間の高分子量フェノール樹脂を合成することができる。

【0025】この他の反応条件として、反応時間、温度、反応系の雰囲気等については、特別な限定条件はなく、標準的なものとして、室温、空気雰囲気下、24時間等で実施することができる。

【0026】

【作用】上記の構成により、本発明の高分子量フェノール

樹脂は、分子量が15,000～1,000,000であって従来のフェノール樹脂に比べてかなり高いため、耐熱性、耐酸化性、耐候性、機械的性質等を向上させることが可能となり、また、本発明の酵素触媒による高分子量フェノール樹脂の合成方法は、過酸化物を分割して添加することにより、酵素と酸化剤との活性複合体の濃度が定常的に保持されるため、極めて高い反応系の活性が得られ、高分子量のフェノール樹脂を合成することが可能となる。

【0027】

【実施例】以下、本発明の酵素触媒による高分子量フェノール樹脂の合成方法を、実施例に基づいて具体的に説明する。

【0028】実施例1

モノマーとしてフェノール(PH)50ミリモルを用い、これを1,4-ジオキサンとリン酸塩緩衝溶液(pH=7.0)とが80:20(体積%)からなる混合溶媒100mlに溶解する。この溶液に西洋わさび製ペルオキシダーゼ(HRP)を20mg加えて溶解させる。空気雰囲気下、室温にて30%過酸化水素水5ミリモル(1.13ml、10モル%)を上記溶液に加えて反応を開始する。この後、30分間隔で9回同量の過酸化水素水を添加し(過酸化水素の合計量はフェノールモノマーと等モル量)、24時間溶液を攪拌して反応を進行させた。この場合自動滴下装置を用いると便利である。

【0029】反応終了後、溶液を減圧乾燥し、水とメタノールで充分洗浄して淡黄白色の粉末を得た。得られたフェノール樹脂の分子量と収率は、GPC(ジメチルホルムアミド溶離液、ポリスチレンスタンダード)により算出した。また、フェノール樹脂の熱分解温度を、全量の10%が分解して失われた時の温度と規定し、示差熱分析(DSC)法により求めた。結果を表1に示した。

【0030】実施例2～5

実施例1のフェノールの代わりに、4-フェニルフェノール(4-PP)(実施例2)、4-エチルフェノール(4-EP)(実施例3)、2,6-ジメチルフェノール(2,6-DMP)(実施例4)、フェノールとアミノフェノールとの1:1混合物(PH+AP)(実施例5)の4種をモノマーとして使用した以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。結果を表1に示した。

【0031】実施例6、7

30%過酸化水素水の1回の添加量を2.5ミリモル(PH全量に対して5モル%) (実施例6)、および12.5ミリモル(PH全量に対して25モル%) (実施例7)とした以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。結果を表1に示した。

【0032】実施例8、9

過酸化水素水の添加間隔を10分(実施例8)、および60分(実施例9)とした以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。結果は表1に示した。

【0033】比較例1、2

過酸化水素の1回の添加量を2ミリモル（PH全量に対して4モル%、従って回数は25回）（比較例1）、および25ミリモル（PH全量に対して50モル%、添加回数は2回）（比較例2）とした以外は実施例1と同条件で実験を行った。結果を表2に示した。

【0034】比較例3、4

過酸化水素水添加の時間間隔を、5分（比較例3）、および70分（比較例4）とした以外は実施例1と同条件で実験を行った。結果を表2に示した。

【0035】実施例10、11

過酸化水素の添加量の合計を25ミリモル（PH全量に対して50モル%）（実施例10）、および150ミリモル（PH全量に対して300モル%）（実施例11）とした以外は実施例1と同条件で実験を行った。結果を表1に示した。

【0036】比較例5、6

過酸化水素の添加量の合計を20ミリモル（PH全量に対して40モル%）（比較例5）、および1回の添加量を15ミリモル（PH全量に対して33.3モル%）、全添加量を180ミリモル（PH全量に対して360モル%）（比較例6）とした以外は実施例1と同条件で実験を行った。結果を表2に示した。

【0037】実施例12、13

酵素触媒の西洋わさび製ペルオキシダーゼの添加量を5mg（実施例12）、および100mg（実施例13）に変えた以外は実施例1と同条件で実験を行った。結果を表1に示した。

【0038】比較例7

西洋わさび製ペルオキシダーゼの添加量を3mgにした以外は実施例1と同条件で実験を行った。結果を表2に示した。

【0039】実施例14、15

溶媒中の緩衝溶液として、pH=4.0の酢酸塩水溶液（実施例14）、およびpH=10.0のホウ酸塩水溶液（実施例15）を用いた以外は実施例1と同条件で実験を行った。結果を表1に示した。

【0040】比較例8、9

10 溶媒中の緩衝溶液として、pH=3.0の酢酸塩水溶液（比較例8）、およびpH=11.0のホウ酸塩水溶液（比較例9）を用いた以外は実施例1と同条件で実験を行った。結果を表2に示した。

【0041】実施例16

酵素として、西洋わさび製ペルオキシダーゼに代わってラクトペルオキシダーゼ（LPO）を50mg用いた以外は実施例1と同条件で実験を行った。結果を表1に示した。

実施例17

20 実施例1のフェノールに代わり、カテコール（CAT）をモノマーとし、酵素としてチロシナーゼ（TYR）を50mg用いた以外は実施例1と同条件で実験を行った。結果を表1に示した。

【0042】また、ここには示していないが、酸化剤として過酸化水素以外の、例えばベンゾイルペルオキシド等を用いた場合でも同様の結果が得られた。

【0043】

【表1】

表 1

実施例	モノマー ／ 全量 ミリモル	酸化剤 (H ₂ O ₂)			酵素 ／ 添加量 mg	溶媒 ／ 水溶液 の pH	共重合体		
		1 回の 添加量 モル%	間 隔 分	合計量 ミリモル			収率 %	分子量 × 10 ⁴	分解 温度 ℃
1	PH / 50	10	30	50	HRP / 20	リン酸 / 7.0	60	80	355
2	4-PP / 50	"	"	"	"	"	50	50	370
3	4-EP / 50	"	"	"	"	"	50	30	340
4	2,6-DMP / 50	"	"	"	"	"	35	10	300
5	PH(25) / AP(25)	"	"	"	"	"	45	20	260
6	PH / 50	5	"	"	"	"	30	3.0	250
7	"	25	"	"	"	"	40	5.0	250
8	"	10	10	"	"	"	70	100	400
9	"	"	60	"	"	"	45	30	300
10	"	"	30	25	"	"	35	10	270
11	"	"	"	150	"	"	30	50	370
12	"	"	"	50	HRP / 5	"	40	3.0	240
13	"	"	"	"	HRP / 100	"	60	100	400
14	"	"	"	"	HRP / 20	酢酸 / 4.0	45	50	320
15	"	"	"	"	"	ホウ酸 / 10.0	80	30	300
16	"	"	"	"	LPO / 50	リン酸 / 7.0	40	10	265
17	CAT / 50	"	"	"	TYR / 50	"	30	2.0	250

(注) PH: フェノール

4-PP: 4-フェニルフェノール

4-EP: 4-エチルフェノール

2,6-DMP: 2,6-ジメチルフェノール

AP: アミノフェノール

CAT: カテコール

HRP: 西洋わさび製ペルオキシダーゼ

LPO: ラクトペルオキシダーゼ

TYR: チロシナーゼ

【0044】

【表2】

表 2

比較例	モノマー ／ 全量 ミリモル	酸化剤 (H ₂ O ₂)			酵素 ／ 添加量 mg	溶媒 ／ 水溶液 のpH	共重合体		
		1回の 添加量 モル%	間 隔 分	合計量 ミリモル			収率 %	分子量 ×10 ⁴	分解 温度 ℃
1	PH ／ 5.0	4	30	50	HRP ／ 20	リン酸 ／ 7.0	10	1.0	190
2	"	50	"	"	"	"	25	0.4	120
3	"	10	5	"	"	"	30	1.2	250
4	"	"	70	"	"	"	25	1.3	205
5	"	"	30	20	"	"	45	0.4	120
6	"	30	"	180	"	"	15	1.0	280
7	"	10	"	50	HRP ／ 3	"	35	0.3	100
8	"	"	"	"	HRP ／ 20	酢酸 ／ 3.0	15	0.3	100
9	"	"	"	"	"	ホウ酸 ／ 11.0	50	0.5	125

(注) PH: フェノール

HRP: 西洋わさび製ペルオキシダーゼ

【0045】

【発明の効果】以上説明したように本発明の酵素触媒による高分子量フェノール樹脂の合成方法は上記の構成で*

*あるから、汎用性のある高分子量フェノール樹脂を、酵素触媒と酸化剤とを用いて効率良く合成することができる。得られたフェノール樹脂は、特に耐熱性に優れ、さらに、反応に用いた酵素触媒はリサイクルが可能で、環境に害を与えることを少なくする効果をも併せ有する。

フロントページの続き

(72)発明者 栗岡 秀治

宮城県仙台市太白区松ヶ丘41番1号 メゾ

ン松ヶ丘205